

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 417 539 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90116455.8

(51) Int. Cl.⁵: C08F 8/12, C08C 19/00

(22) Anmeldetag: 28.08.90

(30) Priorität: 09.09.89 DE 3930141

(71) Anmelder: BAYER AG

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.03.91 Patentblatt 91/12

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(64) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(72) Erfinder: Podszun, Wolfgang, Dr.
Roggendorfstrasse 55
W-5000 Köln 80(DE)

(54) Vernetzte Perlpolymerisate und ihre Herstellung.

(57) Vernetzte Perlpolymerisate mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5-10 μm und enger Teilchendurchmesserverteilung können hergestellt werden durch Polymerisation von Vinylmonomeren und Silanmonomereinheiten, die eine hydrolisierbare Gruppe enthalten, wobei die Polymerisation in einem nicht wäßrigen, polaren Medium mit Hilfe eines Radikalbildners als Initiator in Gegenwart eines in diesem Medium löslichen Polymer als Dispergator und in weiterer Gegenwart eines niedermolekularen Tensids durchgeführt wird und das gebildete Polymerisat anschließend durch Einwirkung von wäßriger Säure oder Base vernetzt wird.

EP 0 417 539 A2

VERNETZTE PERLPOLYMERISATE UND IHRE HERSTELLUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft feinteilige, vernetzte Perlpolymerisate mit enger Teilchendurchmesserverteilung sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

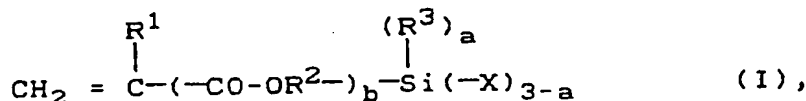
Feinteilige Perlpolymerisate mit enger Teilchendurchmesserverteilung sind beispielsweise auf Basis von Styrol oder Acrylsäureestern bekannt. Die Herstellung solcher weitgehend monodisperser Teilchen gelingt nach einem aufwendigen 2-Stufenverfahren (Makromol. Chem. 180 (1979), 737; Adv. Coll. Interf. Sci. 13 (1980), 101). Perlförmige Polymerisateilchen mit relativ enger Teilchendurchmesserverteilung sind auch durch Suspensionscopolymerisation von Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen zugänglich (DE-OS 2 501 123, DE-OS 2 919 822 und DE-OS 3 144 793). Perlförmige Pfropfpolymerisate aus Methacrylsäure/Methylmethacrylat als Pfropfäste und Maleinsäure/ α -Olefine als Pfropfgrundlage sind aus DE-OS 3 331 542 bekannt. EP-A-80 225 beschreibt eine Methode zur Herstellung stabiler wäßriger Dispersionen, nach der beispielsweise Styrol- oder Methylmethacrylat- Perlpolymerisat mit enger Teilchendurchmesserverteilung zugänglich sind. Aus DE-OS 3 708 032 sind fluorhaltige Perlpolymerisate mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,5-10 μm und enger Teilchendurchmesserverteilung bekannt.

Solche feinteiligen Perlpolymerisate mit enger Teilchendurchmesserverteilung werden unter anderem als Mattierungsmittel oder Abstandhalter in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien eingesetzt. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Herstellung und Verarbeitung von Folien. Die Perlpolymerisate wirken dem Verkleben (Blocken) von Folienschichten entgegen; sie verbessern die Gleiteigenschaften und ermöglichen höhere Verarbeitungsgeschwindigkeiten. Ein wesentlicher Nachteil der bekannten polymeren Abstandhalter ist ihre geringe Wärmeformbeständigkeit und geringe Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln, wodurch ihre Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere auf dem Folienggebiet, stark eingeschränkt sind.

Es bestand daher das Bedürfnis, polymere Abstandhalter mit verbesserter Wärmeformbeständigkeit und verbesserter Lösungsmittelbeständigkeit bereit zu stellen.

Die Erfindung betrifft mit Si-O-Si-Gruppen vernetzte Perlpolymerisate aus Vinylmonomeren mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5-10 μm , bevorzugt 1-7 μm , und enger Teilchendurchmesserverteilung.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Perlpolymerisate mit einem Teilchendurchmesser von 0,5-10 μm , bevorzugt 1-7 μm , und enger Teilchendurchmesserverteilung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 50-99 Gew.-Teile Vinylmonomere und 1-50 Gew.-Teile Silanmonomere der Formel



in der

R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R² geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₁₂-Alkyl ist, dessen Kohlenstoffkette durch -O-, -NH-, -COO- oder -NH-COO- unterbrochen sein kann,

R³ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl steht,

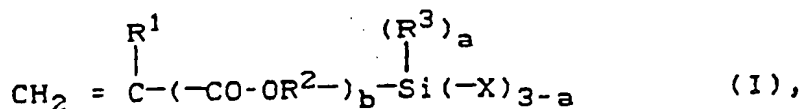
X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet,

a den Wert null, eins oder zwei annimmt und

b den Wert null oder eins annimmt, in einem nicht wäßrigen, polaren Medium mit Hilfe eines Radikalbildners als Initiator in Gegenwart eines in diesem Medium löslichen Polymer, das ein Molekulargewicht M_w von 5 · 10³ bis 5 · 10⁵ hat, in einer Menge von 0,5-15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des polaren Mediums und in weiterer Gegenwart eines niedermolekularen Tensids in einer Menge von 0,2-5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Mediums, polymerisiert und das gebildete Polymerisat anschließend durch Einwirkung von wäßriger Säure oder Base vernetzt.

Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate enthalten 50-99 Gew.-% polymerisierte Vinylmonomereinheiten und 1-50 Gew.-% polymerisierte Silanmonomereinheiten, bevorzugt 75-98 Gew.-% Vinylmonomereinheiten und 2-25 Gew.-% Silanmonomereinheiten, besonders bevorzugt 85-98 Gew.-% Vinylmonomereinheiten und 2-15 Gew.-% Silanmonomereinheiten. Die Silanmonomereinheiten sind zumindest teilweise über Si-O-Si-Gruppen vernetzt, beispielsweise mindestens zu 50 %, bis hin zur Gesamtheit (100 %) der möglichen Si-O-Si-Vernetzung.

Als vernetzende Silanmonomereinheiten kommen solche der Formel



in Betracht, in der

R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R² geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₁₂-Alkylen ist, dessen Kohlenstoffkette durch -O-, -NH-, -COO- oder -NH-COO- unterbrochen sein kann,

R³ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl steht,

X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet,

a den Wert null, eins oder zwei annimmt und

b den Wert null oder eins annimmt.

Geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 2-12 C-Atomen ist beispielsweise Dimethylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen sowie 1,2-Propylen, 1,2- und 1,3-Butylen und ähnlich bekannte verzweigte Strukturen. Bei Unterbrechung der Kohlenstoffkette durch -O-, -NH-, -COO- oder -NH-COO- gelangt man in bekannter Weise in die Reihe der Polyether, Polyamine, Oligoester oder Oligourethane. In bevorzugter Weise steht anstelle von C₂-C₁₂-Alkylen ein C₂-C₈-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch -O- unterbrochen sein kann

Geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl sowie die bekannten C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffreste.

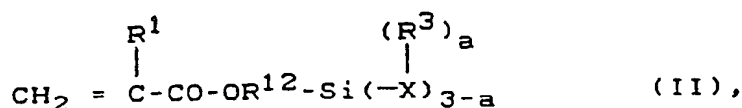
Hydrolysierbare Gruppen am Si-Atom sind dem Fachmann bekannt und umfassen beispielsweise Halogenatome, wie Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, Alkoxygruppen wie C₁-C₆-Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, ferner Carboxylat- und Carbonamidgruppen, wie Acetat, Propionat, Acetylamin oder Propionylamin in bevorzugter Weise bedeutet X ein Chloratom oder die genannten Alkoxygruppen, in besonders bevorzugter Weise Methoxy und Ethoxy.

Der Index a zeigt an, daß am Si-Atom mindestens eine hydrolysierbare Gruppe steht, daß daneben aber noch bis zu zwei C₁-C₆-Alkylgruppen oder Phenyle am Si-Atom stehen können.

Der Index b zeigt an, daß die in (I) auf der linken Seite stehenden Vinylgruppe entweder direkt oder über die Carboxyalkylengruppe mit dem Si-Atom verbunden sein kann.

Von den Indizes a und b nimmt a in bevorzugter Weise den Wert null und b in bevorzugter Weise den Wert eins an.

Bevorzugte Silanmonomereinheiten sind daher solche der Formel

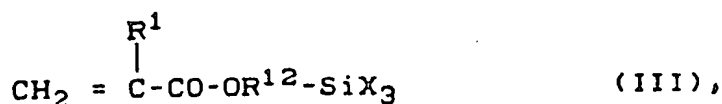


in der

R¹² geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₈-Alkylen ist, dessen Kohlenstoffkette durch -O- unterbrochen sein kann und

R¹, R³, X und a die obengenannte Bedeutung haben.

In besonders bevorzugter Weise werden Silanmonomereinheiten der Formel



eingesetzt, in der R¹, R¹² und X die obengenannte Bedeutung haben.

Beispiel für geeignete Silanmonomerverbindungen sind: Vinyl-trimethoxysilan, Vinyl-triethoxysilan, Vinylmethyl-dimethoxysilan, Vinyl-methyl-diethoxysilan, γ -Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan, γ -Methacryloyloxypropyl-triethoxysilan, γ -Methacryloyloxypropylmethyl-dimethoxysilan, γ -Methacryloyloxypropylmethyl-diethoxysilan, γ -Acryloyloxypropyl-trimethoxysilan, γ -Acryloyloxypropyl-triethoxysilan, γ -Acryloyloxypropylmethyl-dimethoxysilan und γ -Acryloyloxypropyl-methyldiethoxysilan.

Die in die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate zunächst einpolymerisierten Silanmonomereinheiten werden im Verlaufe der weiteren Herstellung so umgewandelt, daß die hydrolysierbaren Gruppen zumindest teilweise durch Hydrolysereaktion abgespalten werden und die entstehenden Si-OH-Gruppen durch Kondensationsreaktion zu Si-O-Si-Brücken umgewandelt werden.

5 Der Einsatz eines Gemisches mehrerer der genannten Silanmonomerverbindungen fällt ebenfalls unter die Erfindung.

Vinylmonomere für die erfindungsgemäßen vernetzten Perlpolymerisate sind eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der nicht substituierten oder substituierten geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Olefine und Diolefine, der ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivate und der Vinylderivate von Carbonsäuren. Beispiele hierfür sind: Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, substituierte Vinyltoluole, wie 10 Vinylbenzylchloride, Butadien, Isobutylen, 2-Chlorbutadien, 2-Methylbutadien, Vinylpyridin, Cyclopenten, Cyclopentadien und andere; (Meth)acrylsäureester wie Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Butylacrylat und Hydroxymethyl-methacrylat, Acrylnitril und andere; Vinylacetat, Vinylpropionat und andere. In bevorzugter Weise wird (werden) eines oder mehrere Vinylmonomere aus der Gruppe von Styrol und den genannten 15 (Meth)Acrylsäureestern, besonders ein oder mehrere (Meth)Acrylsäureester eingesetzt.

Der mittlere Teilchendurchmesser der erfindungsgemäßen Perlpolymerisate beträgt 0,5-10 μm , vorzugsweise 1-7 μm . Die Teilchendurchmesserverteilung ist eng, in vielen Fällen nahezu monodispers. Die Teilchendurchmesserverteilung läßt sich mit Hilfe des Wertes K beschreiben, der der Quotient aus dem zweiten Kumulanten und dem Quadrat des ersten Kumulanten aus der Kumulantenanalyse der Autokorrelationsfunktion des gestreuten Laserlichtes ist und ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchendurchmesserverteilung darstellt (J. Chem. Phys. 57 (1972) 4814-4820). Je kleiner K ist, desto enger ist die 20 Teilchendurchmesserverteilung. Die K-Werte für die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate betragen weniger als 0,5 und können Werte bis nahezu 0 umfassen, beispielsweise 0,001-0,5, vielfach 0,01-0,25.

Das nicht wäßrige polare Medium zur Herstellung der erfindungsgemäßen Perlpolymerisate umfaßt eine 25 oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der C_1 - C_8 -Alkanole, der offenkettigen oder cyclischen C_4 - C_8 -Ether, der C_1 - C_6 -Nitrile, der C_1 - C_6 -Säureamide, der C_3 - C_6 -Ester und der C_3 - C_6 -Ketone. Beispiele sind: Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, i-Butanol, tert.-Butanol, Hexanol, Octanol, Diethylether, Dibutylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Propionitril, Dimethylformamid, Methylacetat, Ethylacetat, Ethylpropionat, Aceton, Methyl-ethylketon, Methyl-tert.-butyl-keton und andere dem Fachmann bekannte 30 Verbindungen. In bevorzugter Weise werden die genannten Alkohole oder ein Gemisch von ihnen eingesetzt, insbesondere die C_1 - C_4 -Alkohole. Für die Polarität des Mediums ist es ausreichend, wenn eine oder mehrere der genannten polaren Verbindungen zu mindestens 50 Gew.-% im Reaktionsmedium anwesend sind.

Der Rest, beispielsweise 0,01-50 Gew.-% des Reaktionsmediums kann aus unpolaren Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen, wie Hexan, Heptan, Benzol, Chlorbenzol und anderen bestehen. 35

Das Polymerisationsmedium ist im wesentlichen wasserfrei. Wasser in geringen Mengen, beispielsweise bis zu 5 Gew.-% des gesamten polaren Polymerisationsmediums, ist jedoch zulässig. So kann beispielsweise Ethanol in Form des technisch verfügbaren Azeotrops mit Wasser eingesetzt werden. Auch andere der genannten Lösungsmittel können in bezug auf den Wassergehalt in der Form eingesetzt 40 werden, wie sie üblicherweise in der chemischen Technik verfügbar sind.

Die Polymerisation wird mit Hilfe eines Radikalbildners als Polymerisationsinitiator vorgenommen. Solche Radikalbildner sind dem Fachmann bekannt und umfassen insbesondere Peroxyverbindungen und Azoverbindungen. Gut geeignet ist beispielsweise Azodiisobuttersäurenitril. Solche Radikalbildner werden in einer Menge von 0,05 bis 5 %, bevorzugt 0,1 bis 2 %, bezogen auf die Gesamtmenge der Comonomeren, 45 eingesetzt.

Die Polymerisation wird weiterhin in Gegenwart eines Polymer durchgeföhrt, das im Polymerisationsmedium löslich ist und das ein Molekulargewicht von $5 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^5$, vorzugsweise 10^4 bis $2 \cdot 10^5$ hat. Dieses lösliche Polymer wird in einer Menge von 0,5-15, bevorzugt 1-10, Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymerisationsmediums, eingesetzt. Dieses Polymer wirkt als Dispergator und kann natürlicher oder 50 synthetischer Herkunft sein. Beispiele hierfür sind: Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Ethylcellulose und Hydroxypropylcellulose, Vinylacetat-Polymere wie Polyvinylacetat, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 50-90 Gew.-% Vinylacetateinheiten im Copolymer, andere Vinylacetat-Copolymere und teilverseifte Polyvinylacetate, beispielsweise mit einem Verseifungsgrad von 5-25 % aller Acetatgruppen. Weitere geeignete Polymere sind Poly-N-vinylpyrrolidon (PVP) substituiertes PVP, Poly-N-vinylcaprolactam und dessen substituierte Abkömmlinge, Copolymerisate aus PVP und Vinylcaprolactam und andere Polymere, die die 55 Forderungen nach dem angegebenen Molekulargewicht und nach der oben angegebenen Löslichkeit erfüllen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß vernetzten Perlpolymerisate wird in weiterer Gegenwart eines

niedermolekularen Tensids gearbeitet, das in einer Menge von 0,2-5 Gew.-%, bevorzugt 0,5-2 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisationsmedium eingesetzt wird. Geeignete Tenside können nichtionische oder ionische Tenside, bevorzugt ionische Tenside, besonders bevorzugt kationische Tenside sein, die dem Fachmann grundsätzlich bekannt sind. Unter den vielen Tensiden seien als anionische Tenside beispielsweise die Natriumsalze von Sulfobernsteinsäureestern und als kationische Tenside N-Alkylammoniumsalze, wie Methyl-tricaprylammoniumchlorid neben anderen genannt.

Die Polymerisationstemperatur liegt im Bereich von 50-140 °C. Polymerisationstemperatur und Zerfallstemperatur des Radikalbildners werden aufeinander abgestimmt. Der Druck ist für die Polymerisation grundsätzlich nicht kritisch; es wird daher bevorzugt bei Normaldruck gearbeitet. Ein höherer als der normale Druck kann sinnvoll sein, wenn in einem niedrigsiedenden Lösungsmittel bei höherer Temperatur polymerisiert werden soll. Zur Temperaturkontrolle ist es weiterhin bevorzugt, bei der Siedetemperatur des polaren Polymerisationsmediums zu arbeiten. Beim Einsatz höher siedender Reaktionsmedien kann es daher weiterhin vorteilhaft sein, unter einem etwas erniedrigten Druck zu arbeiten (Siedekühlung).

Die Polymerisationszeit beträgt einige Stunden, vielfach 2-12 Stunden und ist in bekannter Weise unter anderem abhängig von der Größe des Reaktionsansatzes.

Der Teilchendurchmesser der erfindungsgemäßen Perlpolymerisate läßt sich durch die Kombination der genannten Polymerisationsparameter steuern und kann durch einfache Vorversuche ermittelt werden. Ein wesentlicher Polymerisationsparameter ist die Polarität des Polymerisationsmediums. Es wurde festgestellt, daß die Teilchen um so feiner sind, je polarer das Lösungsmittel ist; so nimmt beispielsweise der Teilchendurchmesser in der Reihe n-Propanol, Ethanol und Methanol als verwendete Polymerisationsmedien ab. Durch Abmischen verschiedener der genannten Verbindungen für das polare Reaktionsmedium läßt sich nun stufenlos der gewünschte Teilchendurchmesser einstellen.

Nach der Beendigung der Polymerisation wird das erhaltene Polymerisat mit saurem oder alkalischem Wasser behandelt, um die Vernetzung in der oben beschriebenen Weise über Si-OH-Gruppen und deren Kondensation zu Si-O-Si-Gruppen zu bewirken. Hierzu kann saures oder alkalisches Wasser zum Polymerisationsansatz gegeben werden und nach erfolgter Vernetzung das Perlpolymerisat durch Filtration gewonnen und bei Bedarf gewaschen werden. Da das Polymerisat im Verlaufe der Polymerisation aus dem polaren, nicht-wäßrigen Polymerisationsmedium ausfällt, kann es jedoch auch in einer anderen Verfahrensvariante zunächst durch Filtration gewonnen werden, wobei das Polymerisationsmedium rezykliert werden kann, woraufhin in einem getrennten zweiten Schritt das abfiltrierte Polymerisat mit saurem oder alkalischem Wasser zur Vernetzung behandelt wird.

Saures bzw. alkalisches Wasser sind hierbei wäßrige Säuren oder Laugen, beispielsweise wäßrige Salzsäure oder Schwefelsäure bzw. wäßrige Natronlauge oder Kalilauge. Das saure bzw. alkalische Wasser wird in einer solchen Menge zum Polymerisationsansatz oder zum abfiltrierten Polymerisat gegeben, daß der Polymerisationsansatz bzw. die Aufschlämmung des abfiltrierten Polymerisats in diesem Wasser einen pH-Wert von -1 bis 3, bevorzugt von 0 bis 2, bzw. von 11 bis 14, bevorzugt von 12 bis 13 hat. In bevorzugter Weise wird eine saure Hydrolyse und Vernetzung vorgenommen. Die Menge des sauren bzw. alkalischen Wassers ist außer der Einstellung des genannten pH-Wertes nicht kritisch, insbesondere da die zur mindestens teilweisen Hydrolyse und Vernetzung erforderliche geringe Menge Wasser stets ausreichend vorhanden ist. Bei der Variante der Zugabe von saurem bzw. alkalischem Wasser zum Polymerisationsansatz hat sich ein Verhältnis von ca. 10 Gew.-% saurem bzw. alkalischem Wasser, bezogen auf den Polymerisationsansatz, bewährt. Die Hydrolyse und Vernetzung können bei einer Temperatur von 0-50 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur, erfolgen; als Reaktionszeit wird, hauptsächlich abhängig von der Ansatzgröße, eine Zeit von 15 Minuten bis zu einigen Stunden angesetzt.

Die Vernetzungsreaktion und der letztendlich erhaltene Vernetzungsgrad können analytisch in einfacher Weise durch Bestimmung der Löslichkeit in einem guten Lösungsmittel, beispielsweise in Tetrahydrofuran/Essigsäureethylester oder Dimethylformamid, verfolgt bzw. kontrolliert werden. Vor der Vernetzungsreaktion sind die im Polymerisationsschritt erhaltenen Perlpolymerisate leicht löslich (Gelgehalt in Tetrahydrofuran bei 25 °C im allgemeinen unter 5 %), während die Perlpolymerisate nach der Vernetzungsreaktion unlöslich sind (Gelgehalt in Tetrahydrofuran bei 25 °C größer als 90 %). Die Form, Größe und Teilchendurchmesserverteilung des Perlpolymerisats werden bei der Vernetzungsreaktion nicht verändert.

Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate haben gegenüber den bekannten unvernetzten Perlpolymerisaten eine entscheidend verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit und Wärmeformbeständigkeit.

Beispiel 1

In einem Reaktionskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Thermometer wurden 28 g Polyvinylpyrrolidon, 4 g Methyltricaprylammoniumchlorid und 0,32 g Azodiisobutyronitril in 800 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 50 g eines Monomergemisches aus 47,5 g Methylmethacrylat und 2,5 g γ -Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde auf 25 °C abgekühlt, und innerhalb von 30 Minuten wurden 50 ml 1n-HCl zugetropft. Es wurde noch 1 weitere Stunde bei 25 °C gerührt, anschließend wurde das Perlpolymerisat durch Zentrifugieren isoliert, mit Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 31 g;
in THF unlöslicher Anteil: 97,5 %;
mittlere Teilchengröße: 4,5 μ m, K = 0,15
(gemessen mittels Laser-Streulicht-Spektroskopie)

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei Gemische aus Methylmethacrylat und γ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan (γ -MAPTMOS) in den unten angeführten Mengen eingesetzt wurden

Nr.	Methylmethacrylat g	γ -MAPTMOS g	Ausbeute [g]	unlös. Anteil [%]	ϕ [μ m]
A	48,75	1,25	34	76	3,8
B	45	5	35	98	4,0
C	40	10	32	100	3,9
D	35	15	30	100	4,3

Beispiel 3

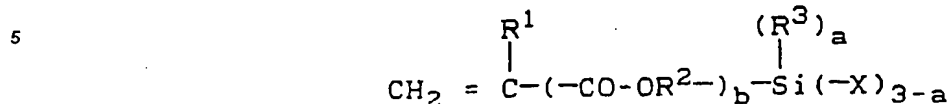
Entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise wurden zu einer Lösung von 75,6 g Polyvinylpyrrolidon, 10,8 g Methyltricaprylammoniumchlorid und 0,91 g Azodiisobutyronitril in 2.160 ml des unten angegebenen Lösungsmittels 135 g Methylmethacrylat und 6,75 g γ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan gegeben und umgesetzt. Nach der Polymerisation wurden innerhalb von 60 Minuten 135 ml 1n-HCl zugetropft.

Nr.	Lösungsmittel	Ausbeute [g]	ϕ [μ m]	K
A	Methanol	80 g	3,8	0,08
B	Methanol/Ethanol (1:1)	81 g	5,3	0,17
C	Ethanol	78 g	6,5	0,22
D	Ethanol/Isopropanol (1:1)	72 g	7,4	0,64

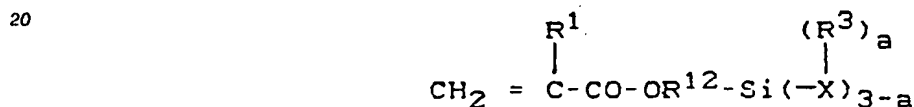
Ansprüche

1. Mit Si-O-Si-Gruppen vernetzte Perlpolymerisate aus Vinylmonomeren mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5-10 μ m, bevorzugt 1-7 μ m, und enger Teilchendurchmesserverteilung.
2. Vernetzte Perlpolymerisate nach Anspruch 1, enthaltend 50-99 Gew.-% polymerisierte Vinylmonomereinheiten und 1-50 Gew.-% polymerisierte Silanmonomereinheiten, die mindestens teilweise über Si-O-Si-Gruppen vernetzt sind, enthaltend bevorzugt 75-98 Gew.-% Vinylmonomereinheiten und 2-25 Gew.-% Silanmonomereinheiten, enthaltend besonders bevorzugt 85-98 Gew.-% Vinylmonomereinheiten und 2-15 Gew.-% Silanmonomereinheiten.

3. Vernetzte Perlpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzenden Si-O-Si-Gruppen aus Silanmonomereinheiten der Formel



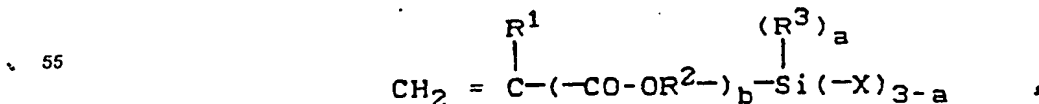
- stammen, in der
 R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet,
 R^2 geradkettiges oder verzweigtes C_2 - C_{12} -Alkyl ist, dessen Kohlenstoffkette durch -O-, -NH-, -COO- oder -NH-COO- unterbrochen sein kann,
 R^3 für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl steht,
 X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet,
 a den Wert null, eins oder zwei annimmt und
 b den Wert null oder eins annimmt,
daß in bevorzugter Weise die vernetzenden Si-O-Si-Gruppen aus Silanmonomereinheiten der Formel



- stammen, in der
 R^{12} geradkettiges oder verzweigtes C_2 - C_8 -Alkyl ist, dessen Kohlenstoffkette durch -O- unterbrochen sein kann und
 R^1 , R^3 , X und a die genannte Bedeutung haben,
daß in besonders bevorzugter Weise die vernetzenden Si-O-Si-Gruppen aus Silanmonomereinheiten der Formel



- stammen, in der
 R^1 , R^{12} und X die genannte Bedeutung haben.
4. Vernetzte Perlpolymerisate nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierbare Gruppe ein Halogenatom, eine geradkettige oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkoxygruppe, eine Carboxylat- oder eine Carbonamidgruppe; bevorzugt ein Chloratom oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy oder Ethoxy ist.
5. Vernetzte Perlpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylmonomer eines oder mehrere aus der Gruppe der nicht substituierten oder substituierten, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Olefine und Diolefine, der ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivate und der Vinyl-derivate von Carbonsäuren, bevorzugt eines oder mehrerer aus der Gruppe von Styrol und Methacrylsäureester, besonders bevorzugt ein oder mehrere Methacrylsäureester ist (sind).
6. Vernetzte Perlpolymerisate mit einem Teilchendurchmesser von 0,5-10 μm , bevorzugt 1-7 μm , und enger Teilchendurchmesserverteilung, herstellbar durch Polymerisation von 50-99 Gew.-% Vinylmonomere und 1-50 Gew.-% Silanmonomereinheiten der Formel



in der

R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R² geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₁₂-Alkylen ist, dessen Kohlenstoffkette durch -O-, -NH-, -COO- oder -NH-COO- unterbrochen sein kann,

5 R³ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl steht,

X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet,

a den Wert null, eins oder zwei annimmt und

b den Wert null oder eins annimmt,

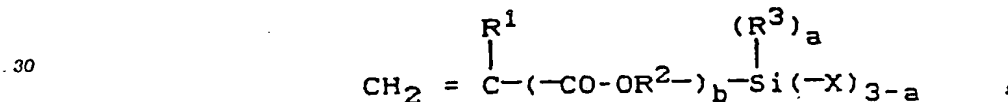
10 in einem nicht wäßrigen, polaren Medium mit Hilfe eines Radikalbildners als Initiator in Gegenwart eines in diesem Medium löslichen Polymer, das ein Molekulargewicht M_w von 5·10³ bis 5·10⁵ hat, in einer Menge von 0,5-15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Mediums, und in weiterer Gegenwart eines niedermolekularen Tensids in einer Menge von 0,2-5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Mediums, und anschließender Vernetzung des gebildeten Polymerisats durch Einwirkung von wäßriger Säure oder Base.

7. Vernetzte Perlpolymerisate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als nicht wäßriges, polares 15 Medium ein C₁-C₈-Alkanol, ein offenkettiger oder cyclischer C₄-C₈-Ether, ein C₁-C₆-Nitril, ein C₁-C₆-Säureamid, ein C₃-C₆-Ester, ein C₃-C₆-Keton und ein Gemisch mehrerer von ihnen eingesetzt wird, wobei ein solches Medium bis zu 50 % des Gesamtgewichts an unpolaren Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen enthalten kann.

8. Vernetzte Perlpolymerisate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtionisches oder 20 ionisches Tensid, bevorzugt ein ionisches Tensid, besonders bevorzugt ein kationisches Tensid, eingesetzt wird.

9. Vernetzte Perlpolymerisate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das im nicht wäßrigen, polaren Medium lösliche Polymer ein Cellulosederivat oder ein Vinylacetat-Polymer ist.

10. Verfahren zur Herstellung vernetzter Perlpolymerisate mit einem Teilchendurchmesser von 0,5-10 µm, 25 bevorzugt 1-7 µm, und enger Teilchengrößenverteilung, dadurch gekennzeichnet, daß man 50-99 Gew.-% Vinylmonomere und 1-50 Gew.-% Silanmonomere der Formel



in der

35 R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R² geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₁₂-Alkylen ist, dessen Kohlenstoffkette durch -O-, -NH-, -COO- oder -NH-COO- unterbrochen sein kann,

R³ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl steht,

X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet,

40 a den Wert null, eins oder zwei annimmt und

b den Wert null oder eins annimmt,

45 in einem nicht wäßrigen, polaren Medium mit Hilfe eines Radikalbildners als Initiator in Gegenwart eines in diesem Medium löslichen Polymer, das ein Molekulargewicht M_w von 5·10³ bis 5·10⁵ hat, in einer Menge von 0,5-15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Mediums, und in weiterer Gegenwart eines niedermolekularen Tensids in einer Menge von 0,2-5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Mediums, polymerisiert und das gebildete Polymerisat anschließend durch Einwirkung von wäßriger Säure oder Base vernetzt.

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 417 539 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90116455.8

(51) Int. Cl.⁵: **C08F 8/12, C08C 19/00**

(22) Anmeldetag: 28.08.90

(30) Priorität: 09.09.89 DE 3930141

(71) Anmelder: **BAYER AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.03.91 Patentblatt 91/12

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(72) Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr.**
Roggendorfstrasse 55
W-5000 Köln 80(DE)

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 24.07.91 Patentblatt 91/30

(54) **Vernetzte Perlpolymerisate und ihre Herstellung.**

(57) Vernetzte Perlpolymerisate mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,5-10 μm und enger Teilchendurchmesserverteilung können hergestellt werden durch Polymerisation von Vinylmonomeren und Silanmonomereinheiten, die eine hydrolysierbare Gruppe enthalten, wobei die Polymerisation in einem nicht wässrigen, polaren Medium mit Hilfe eines Radikalbildners als Initiator in Gegenwart eines in diesem Medium löslichen Polymer als Dispergator und in weiterer Gegenwart eines niedermolekularen Tensids durchgeführt wird und das gebildete Polymerisat anschließend durch Einwirkung von wässriger Säure oder Base vernetzt wird.

EP 0 417 539 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 6455

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	GB-A-2 205 846 (BP CHEMICALS) * Ansprüche 1-9; Seite 2, Zeile 22 - Seite 3, Zeile 7; Seite 5, Zeilen 22-31 *	1-10	C 08 F 8/12 C 08 C 19/00
Y	FR-A-2 430 432 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) * Ansprüche 1-7; Seite 4, Zeile 14 - Seite 5, Zeile 5; Seite 10, Zeilen 34-36 *	1-10	
Y	GB-A-2 192 891 (BP CHEMICALS) * Ansprüche 1-9; Seite 3, Zeilen 10-14; Seite 4, Zeilen 41-64 *	1-10	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 99, Nr. 26, Dezember 1983, Seite 40, Zusammenfassung Nr. 213469r, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 118 803 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD) 15-07-1983 * Zusammenfassung *	1	
A	US-A-3 814 716 (E.W. KOWALSKI) * Ansprüche 1-11; Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 28; Spalte 5, Zeilen 29-47 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 101 535 (ALLIED CORP.) * Ansprüche 1-12; Seite 4, Zeile 19 - Seite 5, Zeile 20 *	1	C 08 F C 08 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		03 Mai 91	PERMENTIER W.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			